

みんなくりポジトリ

国立民族学博物館学術情報リポジトリ National Museum of Ethnology

博物館資料を対象にしたときの合成素材の分析法：
フーリエ変換赤外分光分析(FTIR)と熱分解ガスクロ
マトグラフィー(PyGC)の可能性

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2009-04-28 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 園田, 直子, 柘植, 新 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.15021/00001962

博物館資料を対象にしたときの合成素材の分析法 フーリエ変換赤外分光分析 (FTIR) と熱分解ガスクロマトグラフィー (PyGC) の可能性

園田 直子

国立民族学博物館博物館民族学研究部

柘植 新*

名古屋大学大学院工学研究科

Analysis of Synthetic Materials in Museums Application of Fourier Transform Infra Red Spectrometry (FTIR) and Pyrolysis Gas Chromatography (PyGC)

Naoko Sonoda and Shin Tsuge

- | | |
|-----------------------------|-------------------------|
| 1 はじめに | 3 熱分解ガスクロマトグラフィー (PyGC) |
| 2 フーリエ変換赤外分光分析 (FTIR) | 3.1 分析方法の概略 |
| 2.1 分析方法の概略 | 3.2 熱分解と反応熱分解 |
| 2.2 非破壊分析の可能性：全反射吸収 (ATR) 法 | 3.3 応用例：絵具 |
| 2.3 応用例：粘着テープ | 3.3.1 分析条件 |
| 2.3.1 分析条件 | 3.3.2 分析結果と限界 |
| 2.3.2 分析結果と限界 | 4 おわりに |

1 はじめに

博物館・美術館における資料調査では、一般に使用されている分析法が、そのまますべて応用できるわけではない。求められるのは、資料を尊重した非接触あるいは非破壊でおこなえる方法であり、それがかなわない場合には極微量の試料を用いた調査である。

合成素材は、主として石炭や石油を出発原料としてつくりだされており、その成分は炭素、酸素、水素からなる有機化合物である。無機物であれば、含まれている元素の種類が大きな鍵となり、蛍光エックス線分析などの非破壊分析法を用いることができる。有機物の同定には、その構造解明が不可欠であり、多くの場合、ごく微量の試料を採取する必要がでてくる。ここでは博物館資料の調査を念頭に、有機物を非破壊で分析できる方法、あるいは、微量の試料で多くの情報が得られる方法ということで、次のふたつをとりあげる。

フーリエ変換赤外分光分析 (FTIR) では、測定法として全反射吸収 (ATR) 法を用いるこ

* 平成14(2002)年4月より、名古屋大学名誉教授

とで、資料から試料採取せずに、直接、分析することができる。ごく表面の層に限られるが、非破壊での調査が可能である。一方、熱分解ガスクロマトグラフィー (PyGC) は微量の試料採取を必要とする。しかし、熱分解のみならず反応熱分解の可能性を加えることで、より多くの合成樹脂の同定がおこなえるようになっている。

2 フーリエ変換赤外分光分析 (FTIR)

2.1 分析方法の概略

赤外分光分析 (IR) 法は、有機物の分析に汎用的に使われている。分子による赤外領域の電磁波の選択的吸収を利用した分光学的手法のひとつであり、分子の振動、とくに官能基の特性振動を検出するのに有効である。

物質を構成している分子は、さまざまに振動している。振動している分子と同じ振動数の赤外線を照射すると、分子は、その振動数の赤外線を吸収する。具体的には、光源から放射される赤外線を試料に照射し、そのとき試料によって吸収された赤外線を、赤外吸収スペクトルとしてあらわす。分子が違っていると、その赤外吸収スペクトルは異なるという原理に基づき、元の物質の同定や構造解析をおこなうのが、赤外分光分析である。定性分析のみならず、赤外吸収帯の強度から、定量分析をおこなうこともできる。

赤外吸収スペクトルは、横軸に波長 (あるいは波数)、縦軸に透過率 (あるいは吸光度) をとる。通常、波長としては $2.5 \sim 25 \mu\text{m}$ 、波数でいうと $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ の範囲を測定する。

赤外分光光度計には、回折格子を用いた分散型とフーリエ変換型があり、今では後者が主流である。フーリエ変換赤外分光光度計では、測定領域の全波長の光をふたつのビームに分け、そのうちのひとつが他方より少しだけ長い可変の光路を通るように設計してある。ふたつのビームが再び一緒になるとき、干渉波ができる。この干渉波は、試料を通して、検出器に入る。そこで得られた干渉波をコンピュータでフーリエ変換すると、波数に対して吸光度をプロットした、通常のスペクトルと同じものが容易に得られる。この方法を用いることで、短時間で、高感度、高分解能の分析が可能となった。数回の測定を簡単に積算することができ、ごく少量の試料の分析にとくに役立つ (高橋ほか 1990; 江藤 1998)。

2.2 非破壊分析の可能性：全反射吸収 (ATR) 法

赤外分光分析では、気体、固体、液体のいずれの形態の試料でも分析可能である。それぞれに応じた試料作成法があり、通常は、試料を微量採取しておこなう。測定法として一般的なものは、透過法¹⁾ (溶液法、KBr 錠剤法、ヌジヨール法) である。そのほかの測定法として、全反射吸収 (ATR) 法、拡散反射法、顕微赤外法などがあげられる。

このうち ATR 法は、ごく表面層に限られるが、測定対象物質を直接、分析することが

できる。これにより、不溶不融であったり、粉碎困難な弾性、粘性物質の測定ができるようになった。厚いフィルム、塗膜面、紙、布、ゴムなど、今までの透過法では測定が難しいケースに威力を発する。

ATR法は、媒質の界面で全反射される光の強度が、界面付近の媒質中のわずかな不均一性によって、敏感に減衰することを利用している。具体的には、屈折率の大きなプリズムに、赤外光を、その臨界角より大きな入射角で入射させる。赤外光は、このプリズム内部で、全反射しながら進む。試料をプリズムに接触させると、試料とプリズムの界面で、試料表面に浸入した赤外光は吸収される。これは、赤外光が界面で内部反射するとき、波長程度浸入して、吸収されるからである。このように全反射条件下で反射スペクトルを測定すると、赤外吸収のないところでは光はそのまま全反射するが、赤外吸収のあるところでは、試料の吸収強度に応じて反射スペクトルが減少する。ATRスペクトルの吸収強度は、透過光にくらべると、低波数になるほど吸収強度が強くなっているが、スペクトル強度を波長で割って補正することで、透過スペクトルとほぼ同様のスペクトルが得られる。

2.3 応用例：粘着テープ

2.3.1 分析条件

測定に用いた条件は以下のとおりである。

フーリエ変換赤外分光分析装置	スペクトラム・ワン (パーキン・エルマー社) ユニバーサル ATR サンプリングアクセサリー ダイヤモンド/ZnSe
検出器	TGS (硫酸三グリシン) 検出器
測定範囲	4000 cm^{-1} ~ 650 cm^{-1}
スキャン回数	20

使用したATRアクセサリーの試料台は直径7.5cmの平らな円盤状であり、その中央に直径1mmのダイヤモンドのクリスタルがはめ込まれている。ある程度の大きさの資料でも安定して置けるよう、試料台と高さをあわせる形でアクリル板を加工し、横52cm×奥行き50cmの資料保持台を特別に作成した。ATRアクセサリーをつけたフーリエ変換赤外分光分析装置を写真1に示す。

2.3.2 分析結果と限界

粘着テープは、構造的には基材となるフィルムと、粘着性のある粘着剤からできている。粘着剤が基材テープから剥離しないように、両者の間に表面処理や粘着増強がなされ、テープの反対側の面には剥離剤が塗布されており、使用のときに粘着テープが簡単にはがせる

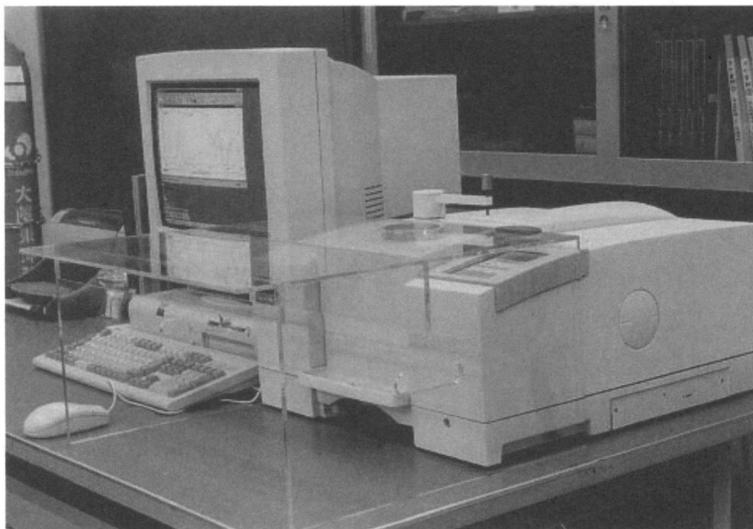


写真1 ATRアクセサリーをつけたフーリエ変換赤外分光分析装置
透明の枠は資料保持台

ように工夫がされている(伊保内ほか 1989)。

国立民族学博物館が所有する英国議会資料では、地図などの破れ目の修理に、いつの時点で貼られたかは不明だが、粘着テープが使われている。その多くがすでに経年で劣化し、黄色に変色している。今回は、地図に貼られているままの状態での粘着テープの分析をおこない、劣化した素材の組成解明ができるかを試みた。

テープの基材からは、対象とした資料すべてから赤外吸光スペクトルを測定することができた。市販の粘着テープから得たスペクトルを標準資料として比較対象に用い、それぞれの同定をおこなった。黄色く変色したテープ16件のうち、セロハンが11件と多数をしめた。残りは、ポリプロピレン3件、特徴づけできないもの2件である。変色していないテープでは、ポリプロピレン1件、トリアセテートセルロース2件、紙が1件という結果であった。

粘着テープにみられる黄変は、基材よりも、粘着剤に起因している。粘着剤の分析を試みたところ、粘着性が残っているものであれば、紙に張り付いていない部分からスペクトルが得られた。基材のときと同様、市販の粘着テープから得られたスペクトルと比較することにより、ゴム系の粘着剤が使用されていることが判明した。

一方、すでに硬化してしまったものについては、基材に残っている粘着剤からも、紙面にうつった粘着剤の跡からも、今回の条件ではスペクトルを得ることができなかった。それらのうちの4件を熱分解ガスクロマトグラフィーで確認をしたところ、いずれからもゴム系の粘着剤(ポリイソブレン3件、そのうちの1件はスチレンを含む)が検出された。

分析の件数がまだ不十分であり、今の段階ではっきりとした見解をだすことは困難であ

るが、直接分析で、ある程度までは素材同定ができるという可能性は示唆できたと思う。しかし、すでに経年しているもの、なかでも混合物や共重合体のように複数の成分が混在しているものでは、正確な同定ができない。より多くの標準となる既知成分のスペクトルが必要であり、とくに経年劣化した素材の標準となるスペクトルが作成されてはじめて同定が可能となった例もある(園田 2002)。

3 熱分解ガスクロマトグラフィー (PyGC)

3.1 分析方法の概略

クロマトグラフィーとは、混合物を分離していく分析・識別方法のひとつである。各種のクロマトグラフィーがあり、このうち試料をガス化して分離分析する方法を、ガスクロマトグラフィー(GC)とよぶ。

GCでの分析対象は、気体あるいはガス化できる試料である。ガス化しにくい試料の場合には、前もって化学的な処理をして揮発性の高い物質に変えたり、不活性ガスの中で瞬間的に高温加熱したりする。後者のように試料を熱で分解し、そのときに生成する物質をGCという手段を用いて分離分析していく方法が熱分解ガスクロマトグラフィー(PyGC)である。分析の際に必要なとする試料の量のごくわずかであり、ガス化できるならばどのような形態の試料でも分析可能であることから、博物館・美術館での資料調査に応用できる可能性をもつ。

PyGCは、高分子化合物の定性分析だけではなく、高分子を形成するモノマー単位の結合様式や連鎖分布、さらには架橋構造などの微細構造の解明にも応用されている。たとえば、本報告書にある柘植・園田の「新旧“パラロイドParaloid B-72”の比較分析」は、PyGC(および補完する機器分析)を用いて、アクリル樹脂の詳細な構造解析を試みたひとつの例である。

PyGCでは装置として、キャリアーガスのボンベ、熱分解装置、ガスクロマトグラフが直列に並ぶ。熱分解で生成した各成分は、ボンベから送られてくるキャリアーガス流ののって、ガスクロマトグラフ内にある分離管(カラム)の中を通過していく。各成分は、カラムの内壁にコーティングされている固定相液体への溶解度がそれぞれ異なるため、徐々に相互分離していく。カラムからでてくる各成分は検出器で検出され、その量が経過時間とともに記録計に記録される。試料を注入してから構成成分のピークの頂点があらわれるまでの時間を保持時間とよび、その成分を特徴づける目安となる。質量分析装置を用いると、成分のイオン質量や質量スペクトルが観測されるので、同定はより確実になる。

3.2 熱分解と反応熱分解

プラスチック類は、大きく熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂に大別できる。それらのうち、

熱可塑性の多くは、熱分解によって特徴のある物質に分解される。柘植・大谷は、汎用的に使用されている高分子化合物の基礎となるデータ集を作成している(柘植・大谷 1989)。

しかしながら、単に熱分解するだけで、全ての高分子化合物の分析・識別が可能であるというわけではない。熱分解しにくいもの、あるいは、熱分解すると非常に極性の高い物質を生成してしまうものには、適していない。このような試料の処理方法として、反応熱分解がある。反応熱分解とは、試料と誘導体化試薬を共存させることで、熱分解と同時に(あるいは前後して) 化学反応をおこさせる方法である。試料の前処理を必要とせず、熱分解装置内で反応をおこすことができるため、試料の損失および汚染などの危険が少ない。

代表的な誘導体化試薬のひとつに、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH, $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$)がある。TMAH共存下での熱分解は、1989年にチャリノーが、効果的な添加方法を提唱(Challinor 1989)して以来、大いに広まった。熱分解のときに試料とTMAHを共存させると、加水分解とメチル誘導体化がおこる(Challinor 1994)ところから、この方法は、THM (Thermally assisted Hydrolysis and Methylation)ともよばれる。

3.3 応用例：絵具

3.3.1 分析条件

絵具分析では、市販のものを分析する限りにおいては、試料の量は問題にならないため、さまざまな方法を駆使できる。しかしながら、絵画作品の調査においては、分析のために、たとえ試料採取が許されたとしても、供される試料の量がごく微量となる。絵具は単一の物質ではなく、さまざまな物質の混合物であるという問題もあるが、試料が微量であるだけに、それぞれの成分にあらかじめ分離して分析することはできない。微量の試料から、前分離の処理をせずにとのくらい多くの情報をひきだせるかが重要になる。

本報告書の「I ものを形づくる材料としての合成素材」のなかの「画材としての合成素材」にまとめた1999/2000年購入の絵具およびワニスの分析条件を、参考までに以下に示す。

熱分解装置	ダブルショットパイロライザー 2010D (フロンティア・ラボ社)
熱分解温度	550℃
ガスクロマトグラフ	G1800A GCD (ヒューレット・パッカード社)
分離カラム	ウルトラアロイ PY1 (フロンティア・ラボ社)
	固定相 ポリジメチルシロキサン (メチルシリコーン)
	長さ 25m×内径 0.25mm×膜厚 0.25μm
キャリアーガス	ヘリウム 30ml/min
スプリット比	30:1

昇温条件	40°C → 10°C/min → 320°C (7min)
検出器	電子イオン検出器 走査範囲 m/z=10 - 425

熱分解装置をつけたガスクロマトグラフを、写真2にのせる。

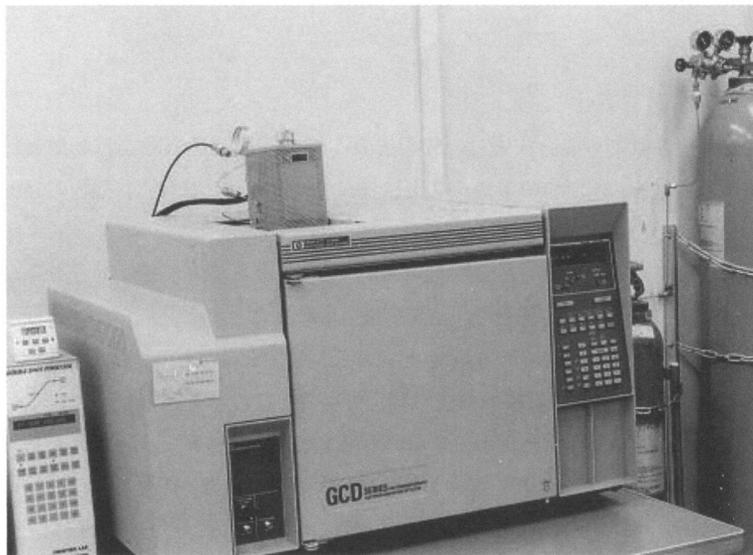


写真2 熱分解ガスクロマトグラフの装置

3.3.2 分析結果と限界

PyGCを用いると、画材に一般に使用されている合成樹脂（アクリル樹脂，アルキド樹脂，酢酸ビニル樹脂，ケトン樹脂など）の特徴づけが可能となる（Sonoda and Rioux 1990; 園田 1991; Sonoda et al. 2000）。ただし，アルキド樹脂の場合，より詳細な特徴づけには，TMAH 共存下での熱分解が必要となる（園田 1997; Sonoda 1998）。無機・有機顔料の存在は，PyGCやTHM/GCによる合成樹脂の分析の妨げにはならない²⁾。固着成分と顔料に前もって分離しなくても合成樹脂の同定ができるということであり，微量試料に適した方法であることが確認できる。

合成有機顔料の中で最も種類の多いアゾ系，そして，汎用的に使用されているフトロシアニン系の顔料も，同様にPyGCで特徴づけることができる³⁾（Sonoda 1999）。これらの顔料を，合成樹脂と同時に検出することも試みられており，近代絵画の技法や修復の調査にPyGCが応用されるようになってきている（Rioux et al. 1989; Sonoda et al. 1993）が，ある程度の濃度で用いられていないと，顔料の特徴的な熱分解生成物を検出することができない。

一方，アントロキノン系，オキサジン系，インジゴイド（キナクリドン）系の合成有機顔料は，PyGC，TMAH 共存下でのTHM/GC，いずれを用いても検出できず，特徴づけ

は不可能であった。これらの顔料は非常に堅牢であり、用いた実験条件では分解されていない可能性がある。このように堅牢な合成有機顔料、あるいは、無機顔料の場合は、エックス線回折など他の方法を駆使して特徴づけることになる (Sonoda et al. 1993; Sonoda et al. 2000)。

4 おわりに

汎用的に使用されている合成素材の分析法のうち、FTIRとPyGCを博物館資料の調査へ応用する可能性を、ふたつの事例をもとに検討した。FTIR法は、有機物の分析に汎用的に使用されているが、従来のやり方では、測定試料の溶液化やKBrディスク化などの前調整が必要であった。ここでは、古地図に用いられている粘着テープの分析をひとつの応用例としてあげたが、測定法としてATR法を用いることにより、今まで分析が困難であったものが、非破壊で同定できる可能性がでてきた意味は大きい。PyGCでは、合成樹脂の同定のみならず、一部の有機顔料まで同定できる可能性を提示した。

しかしながら、どのような分析手段を用いるとしても、基礎となるのは標準試料の基礎的なデータである。各種文化財や作品の制作のため、あるいは、修復のために今まで使用されてきたもの、現在使用されているものなどについて、順次、データを拡充・補充することで、今後の文化財調査へさらなる寄与ができると考える。

注

- 1) たとえば、赤外線吸収帯の少ない溶媒に可溶性試料の溶液を調整する。固体試料の場合だと、その10倍から100倍量の臭化カリウム (KBr) とともに細かくすりつぶし、成型器に入れて圧縮し、錠剤をつくる。あるいは、ヌジョールとよばれる液体炭化水素1滴とともにすりつぶし、ペースト状にしてから、2枚の塩化ナトリウムの板片にはさむ方法などがある (高橋ほか 1990; 江藤ほか 1998)。
- 2) しかし、その逆のケースで、固着成分が顔料の分析に影響を与えた例は、今までに2件みとめられている。一例は、ナフトール・グリーン PG8 (10006) がアクリル絵具に使われているときである。もう一例は、アゾ系の赤色顔料 PR3 (12120) がアルキド絵具に使用されているときである (Sonoda et al. 1993; Sonoda 1998)。
- 3) フタロシアニン系の顔料は、熱分解で特徴的な挙動を示すが、熱分解で生成する物質がごくわずかであり、必ずしも検出が可能とは限らない。このような制約があるものの、1回のPyGCで、絵具の細片から、固着成分とフタロシアニン系の顔料を同時に同定した例はある (Sonoda et al. 1993; 園田 1997; Sonoda 1998)。

文 献

Challinor, J.M.

- 1989 A pyrolysis-derivatisation-gas chromatography technique for the structural elucidation of some synthetic polymers. *Journal of analytical and applied pyrolysis* 16, 323-333.
- 1994 On the mechanism of high temperature reactions of quaternary ammonium hydroxides with polymers(Comment). *Journal of analytical and applied pyrolysis* 29, 223-224.

江藤守總 (編著)

- 1998 『機器分析の基礎』東京：裳華房。

伊保内賢・小松公栄・北崎寧昭 (編著)

- 1989 『粘着剤活用ノート—材料選択の指針』東京：工業調査会。

Rioux, J. P., N. Sonoda, H. Valot, J. Hourrière, and V. Roca

- 1989 “Le poète Philippe Soupault” par Robert Delaunay. Mise en évidence, identification et élimination d'un film de surface synthétique irréversible. In *Technologie industrielle - Conservation Restauration du patrimoine culturel, colloque AFTPV-SFIIC*, pp.12-19.

Sonoda, N.

- 1998 Application des méthodes chromatographiques pour la caractérisation des peintures alkydes pour artistes. *Technè* n.8 (la science au service de l'histoire de l'art et des civilisations), 33-43.
- 1999 Characterization of organic azo-pigments by pyrolysis-gas chromatography. *Studies in conservation* 44(3), 195-208.

園田直子

- 1991 「絵画用合成絵具の展色材について—ビニル樹脂とアクリル樹脂の同定の—方法」『国立歴史民俗博物館研究報告』35, 409-427。
- 1995 「二十世紀の新しい色—合成有機顔料」『国立歴史民俗博物館研究報告』62, 43-60。
- 1997 「合成樹脂の分析・識別法に関する基礎研究—アルキド絵具を例として」『国立民族学博物館研究報告』22(2), 249-281。
- 2002 「粘着テープの経年劣化：英国議会資料の補修材料の場合」『文化財保存修復学会 第24回大会研究発表要旨集』124-125。

Sonoda, N. and J-P. Rioux

- 1990 Identification des matériaux synthétiques dans les peintures modernes. I. Vernis et liants polymères. *Studies in conservation* 35(4), 189-204.

Sonoda, N., J-P. Rioux, and A. R. Duval

- 1993 Identification des matériaux synthétiques dans les peintures modernes. II. Pigments organiques et matière picturale. *Studies in conservation* 38(2), 99-127.

Sonoda, N., J-P. Rioux, A. R. Duval, and M. Dubus

- 2000 Caractérisation des matériaux d'art contemporain—liants et pigments synthétiques. In *Art et Chimie—La couleur, Actes du congrès*, CNRS éditions, pp.105-110.

高橋武美・露木孝彦・廣田洋 (共訳)

- 1990 『廣川化学シリーズ22 有機機器分析 第4版』東京：廣川書店。

柘植新・大谷肇

1989 『高分子の熱分解ガスクロマトグラフィー 基礎およびデータ集』東京：テクノシステム。